

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-285960

(43)Date of publication of application : 12.10.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/027

G08F265/06

H01L 21/027

H05K 3/06

(21)Application number : 03-051164

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.1991

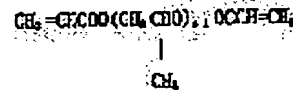
(72)Inventor : KUSHI KENJI
INUKAI KENICHI
IZEKI TAKAYUKI
KOYANAGI SEIYA
IKEMOTO SHUICHI

(54) CROSSLINK CURING TYPE RESIN COMPOSITION

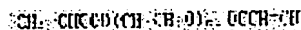
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an alkaline development type dry film resist which has excellent etching resistance and has good non-solubility of peeled pieces to a peeling liquid when the film is peeled by using the specific crosslink curing type resin compsn.

CONSTITUTION: This crosslink curing type resin compsn. is formed by combining 40 to 70 pts.wt. thermoplastic polymer (A) for a binder formed by copolymerizing 18 to 28wt.% at least one kind of α,β -unsatd. carboxy group- contg. monomers (a) having 3 to 15C, 0 to 10wt.% styrene (b), 10 to 40wt.% alkyl acrylate (c), at least one kind of the alkyl groups of which have 1 to 8C, and 40 to 70wt.% methyl methacrylate (d), 25 to 50 pts.wt. crosslinkable monomer (B) consisting of 50 to 85wt.% compd. (a) expressed by formula I, 15 to 50wt.% compd. (b) expressed by formula II and 0 to 35wt.% other crosslinkable vinyl monomer, and 0.1 to 10 pts.wt. photopolymn. initiator (C) in such a range as to make 100 pts.wt. in total.



(I)



(II)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-285960

(43) 公開日 平成4年(1992)10月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027	5 0 2	9019-2H		
C 0 8 F 265/06	MQM	7142-4J		
H 0 1 L 21/027				
H 0 5 K 3/06	J	6921-4E		
		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-51164

(22) 出願日 平成3年(1991)3月15日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 申 憲治

広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン
株式会社中央研究所内

(72) 発明者 犬飼 健一

広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン
株式会社中央研究所内

(72) 発明者 井関 隆幸

広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン
株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋硬化型樹脂組成物

(57) 【要約】

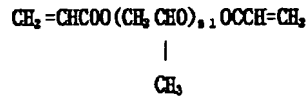
【目的】 現像時間及び剥離時間が短く、耐エッチング性が良好で、且つ剥離片が剥離液に容易に溶解しないような高品質で高生産性のアルカリ現像型ドライフィルムレジストの製造に使用可能な架橋硬化型樹脂組成物を提供する。

【構成】 特定の単量体組成からなるアクリル系熱可塑性重合体、特定の架橋性単量体及び光重合開始剤からなる架橋硬化型樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 少なくとも1種の3～15個の炭素原子を有する α 、 β -不飽和カルボキシ基含有単量体 (a) 18～28重量%、スチレン (b) 0～10重量%、少なくとも1種のアシル基が1～8個の炭素原子を有するアシルアクリレート (c) 10～40重量%、及びメチルメタクリレート (d) 40～70重量%を共重合して成るバインダー用熱可塑性重合体40～70重量部、



ここで $n1$ は5～9の整数を示す。



ここで $n2$ は3～8の整数を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアルカリ性水溶液によって現像可能な光重合性架橋硬化型樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、プリント配線板作製用フォトリソグリスとして光重合性樹脂層を支持フィルムと保護フィルムとでサンドイッチ状にはさんだ構造の、いわゆるドライフィルムレジストが広く使用されている。

【0003】 光重合性樹脂層としては未露光部を塩素系有機溶剤で現像除去する溶剤現像型と、未露光部をアルカリ水溶液によって現像除去するアルカリ現像型とが知られているが、環境への影響および製造コストの有利さからアルカリ現像型のドライフィルムレジストが主流になりつつある。

【0004】 保護フィルムと支持フィルムとを有するアルカリ現像型ドライフィルムレジストの使用法としては、まず、該ドライフィルムレジストより保護フィルムを剥離しながら光重合性樹脂面を銅張積層板に熱にてラミネートした後、レジストフィルムの支持フィルム面にフォトリソツールを密着させ、要硬化部を紫外線等で露光硬化させる。次いで支持フィルムを剥がした後炭酸ナトリウム等の弱アルカリ水溶液により未露光部を現像除去し、レジストの回路パターンを得る。この後、銅表面をエッチングした後、水酸化ナトリウム等の強アルカリ水溶液によって硬化レジストを剥離させたり、銅めっき又は半田めっきを施した後、硬化レジストを強アルカリ水溶液で剥離し、更に露出した銅をエッチングする等により、所望の配線パターンを形成する。

【0005】 上記工程中、ドライフィルムレジストは、エッチングレジストとして十分な耐性を有していることが必要となる。従来は、主にこのような耐性を向上させる為の種々の検討が成されてきた。

【0006】 しかしながら、従来のアルカリ現像型ドライフィルムレジストを用いて、工業的規模での生産を行

2

* (B) 下記一般式〔I〕で示される化合物 (a) 50～85重量%、下記一般式〔I1〕で示される化合物 (b) 15～50重量%及び (c) その他の架橋性ビニル単量体 0～35重量%からなる架橋性単量体 25～50重量部、及び

(C) 光重合開始剤 0.1～10重量部

なる範囲で総量100重量部となるように組合わせた架橋硬化型樹脂組成物。

〔I〕

〔I1〕

う場合、弱アルカリ水溶液による現像工程及び強アルカリ水溶液による剥離工程に長時間を要し、生産性向上の点からは充分とは言えなかった。

【0007】 また、従来のアルカリ現像型ドライフィルムレジストの別の欠点として、強アルカリ性の剥離液によって剥離した硬化レジスト剥離片が、その剥離液に溶解し易いことが挙げられる。

【0008】 硬化レジスト剥離片が剥離液に溶解し易いと、剥離片が剥離槽中に滞留している間に容易に膨潤してゲル状となり、このゲル状物が剥離片を回収するために剥離機に設けられたフィルターの目を頻繁に詰まらせる。その結果剥離液の循環量が減少して硬化レジストの剥離が出来なくなったり、剥離液が剥離槽からオーバーフローし、槽の周囲を汚染するという問題を有している。

30 【0009】 現在、プリント配線板製造業界においては、プリント配線板製造の低コスト化の要求が強く出されていることから、現像及び剥離が極めて短時間で済み、耐エッチング性が良好で、且つ剥離片が剥離液中に溶解しないアルカリ現像型ドライフィルムレジストの出現が期待されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的とするところは、上記欠点を克服し、現像時間及び剥離時間が短く、耐エッチング性が良好で、且つ剥離片が剥離液に容易に溶解しないような高品質で高生産性の架橋硬化型樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

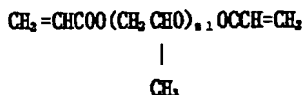
【課題を解決するための手段】 本発明は、

(A) 少なくとも1種の3～15個の炭素原子を有する α 、 β -不飽和カルボキシ基含有単量体 (a) 18～28重量%、スチレン (b) 0～10重量%、少なくとも1種のアシル基が1～8個の炭素原子を有するアシルアクリレート (c) 10～40重量%、及びメチルメタクリレート (d) 40～70重量%を共重合して成るバインダー用熱可塑性重合体40～70重量部、

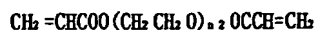
3

4

(B) 下記一般式〔I〕で示される化合物(a) 50～85重量%、下記一般式〔I I〕で示される化合物(b) 15～50重量%及び(c) その他の架橋性ビニル単量体お～35重量%からなる架橋性単量体25～5*



ここでn1は5～9の整数を示す。



ここでn2は3～8の整数を示す。

本発明の架橋硬化型樹脂組成物を構成するバインダー用熱可塑性重合体(A)は、炭酸ナトリウム等のアルカリ希薄水溶液で現像出来る様、少なくとも1種の3～15個の炭素原子を有する α 、 β -不飽和カルボキシル基含有単量体(a)を共重合成分として18～28重量%なる割合で共重合させることが必要である。

【0012】該単量体(a)の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、プロピオール酸、マレイン酸及びフマル酸等が挙げられ、また、これらの半エステル類又は無水物も使用可能である。

【0013】これらのうち、樹脂組成物の弱アルカリ水溶液による現像時間、及び剥離行程における樹脂組成物硬化物の剥離片の剥離液への非溶解性の点でメタクリル酸が好ましい。

【0014】熱可塑性重合体(A)中の単量体(a)の含有量としては、18～28重量%、好ましくは18～25重量%の範囲となるように用いることが望ましい。18重量%未満ではアルカリ水溶液によって現像が出来ないか、又は現像時間が長くなりすぎて解像度の低下を引き起こし、好ましくない。一方、28重量%を越えた場合には、樹脂組成物の硬化部の耐エッチング性が低下し、剥離片が溶解する為、好ましくない。

【0015】熱可塑性重合体(A)の構成成分の(b)成分であるスチレンは0～10重量%の範囲で含有することが出来る。スチレンは、樹脂組成物の硬化物の耐薬品性、耐エッチング性の向上に効果を示すが、10重量%を越える場合には、樹脂組成物の希アルカリ現像液による現像時間が長くなってしまふ為、好ましくない。また、現像時間短縮の面からは、スチレンの添加量は5重量%以下とすることが好ましい。

【0016】熱可塑性重合体(A)の構成成分の1つである、炭素原子数1～8のアルキル基を有する少なくとも1種のアルキルアクリレート(c)は10～40重量%で使用される。10重量%未満のものでは十分に柔軟性のあるドライフィルムレジストが得られず、耐エッチング性が低下すると共に、現像時間、剥離時間が長くなってしまふ為、好ましくない。一方、40重量%を越えたものは、ドライフィルムレジストが柔らかくなりす

* 0重量部、及び

(C) 光重合開始剤0.1～10重量部

なる範囲で総量100重量部となるように組合わせた架橋硬化型樹脂組成物にある。

〔I〕

〔I I〕

10 ぎ、ロール状での保存において、レジスト樹脂が端面よりにじみ出る、いわゆるコールドフロー現象の原因となることから、好ましくない。

【0017】該(c)成分の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、i-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、1-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。

20 【0018】熱可塑性重合体(A)第4成分であるメチルメタクリレート(d)は40～70重量%で使用される。メチルメタクリレートは、架橋性単量体(B)との相溶性を付与すると共に、アルキルアクリレート(c)と相まって、熱可塑性重合体(A)に適度な結晶化温度(Tg)を付与する為使用される。

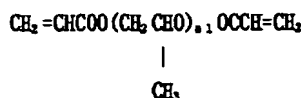
30 【0019】本発明においては、熱可塑性重合体の重量平均分子量としては、現像時間及び耐コールドフロー性の点から40,000～500,000のもの望ましい。重量平均分子量が40,000未満のものはドライフィルムレジストとした際にコールドフロー現象を起こし易い傾向にあり、逆に、重量平均分子量が500,000を越えたものは未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が不足する傾向にあり、その現像性が低下し易くなり、現像時間が長くなりすぎて溶解度の低下及び回路パターン生産性の低下を引き起こす傾向にある。

40 【0020】本発明においては、熱可塑性重合体(A)は、本発明の樹脂組成物100重量部中に40～70重量部、好ましくは45～65重量部含有される。熱可塑性重合体(A)の含有量が40重量部未満では、得られるドライフィルムレジストの感光層のフィルム形成性が損われ、十分な膜強度が得られず、コールドフローが発生しやすい。一方、熱可塑性重合体(A)の含有量が70重量部を越えたものは、光硬化膜が脆く、基材との密着性が損われ、十分な耐エッチング性が得られない。

【0021】本発明の架橋硬化型樹脂組成物を構成する、架橋性単量体(B)は下記一般式〔I〕で示される化合物(a) 50～85重量%、下記一般式〔I I〕で示される化合物(b) 15～50重量%及び(c)その他の架橋性ビニル単量体0～35重量%からなる。

【0022】

5



ここで $n1$ は5~9の整数を示す。



ここで $n2$ は3~8の整数を示す。

化合物(a)は、樹脂組成物の硬化後の樹脂に適度な疎水性を与えることにより、強アルカリ水溶液による剥離時間を短縮させ、且つ剥離片に非溶解性を与える効果を示す。

【0023】式【I】中の $n1$ は5~9の整数である。 $n1$ が4以下の場合には、得られる樹脂組成物を硬化させた際に、その架橋密度が上がりすぎて剥離時間が長くなり、本発明の目的に沿わない為、好ましくない。一方、 $n1$ が10以上の場合には、得られる樹脂組成物は、逆に硬化性が不十分となり、耐エッチング性が低下し、好ましくない。

【0024】化合物(a)は、樹脂組成物の硬化物の剥離時間及び剥離片の非溶解性の観点から、50~85重量%の範囲で使用する必要がある。

【0025】一方、化合物(b)は、得られる樹脂組成物の現像時間を大幅に短縮させること及び化合物(a)と併用させることにより、樹脂組成物硬化物内に疎水部及び親水部の両者を混在させることにより、化合物(a)単独で使用了場合よりも更に樹脂組成物硬化物の剥離時間を短縮することが可能となる。

【0026】式【II】中の $n2$ は3~8の整数である。 $n2$ が2以下の場合には、得られる樹脂組成物の現像時間の大幅な短縮は期待出来ず、一方、 $n2$ が9以上の場合には、樹脂組成物硬化物の耐エッチング性が低下し、好ましくない。

【0027】化合物(b)は、樹脂組成物の現像時間及び樹脂組成物硬化物の剥離時間の観点から、15~50重量%の範囲で使用する必要がある。

【0028】架橋性単量体(B)を構成する、その他の架橋性ビニル単量体(c)の具体例としては、例えば、フェノキシジエトキシ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシポリプロピレンオキシフェニル]プロパン、ヒドロキシジパリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールトリス[ポリエトキシ(メタ)アク

6

【I】

【II】

リレート)、トリメチロールプロパントリス[ポリプロピレンオキシ(メタ)アクリレート]、イソシアヌル酸トリエチロールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸トリエチロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、式【I】で示される化合物において n が1~4の化合物又は n が10以上の化合物等の多価アルコールの(メタ)アクリレート、式【II】で示される化合物において n が1~2の化合物又は n が9以上の化合物、 n -ブトキシメチルアクリルアミド、 iso -ブトキシメチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体、エポキシ(メタ)アクリレート類及びウレタン(メタ)アクリレート類等が挙げられる。

【0029】本発明においては、得られる樹脂組成物の弱アルカリ水溶液による最小現像時間、強アルカリ水溶液による樹脂組成物硬化物の剥離時間や耐エッチング性等の点から架橋性単量体(B)としては上記化合物(a)50~85重量%及び上記化合物(b)15~50重量%からなるものが好ましい。

【0030】本発明においては、架橋性単量体(B)は、本発明の架橋型樹脂組成物100重量部中に25~50重量部、好ましくは30~45重量部含有される。25重量部未満では、樹脂組成物が光によって十分に硬化せず、得られる硬化物の耐薬品性、特に耐エッチング性が低下し、一方、50重量部を超える場合には、ドライフィルムレジストロール状物としたときにコールドフローが発生し易くなり、また、光硬化物のアルカリ水溶液による易剥離性が低下し、好ましくない。

【0031】本発明における光重合開始剤(C)の具体例としては、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、 t -ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、チオキサントン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルケタール類等公知のものをを用いることができ、これらは1種又は2種以上を併用しても良い。

【0032】光重合開始剤(C)の添加量としては、樹脂組成物100重量部中に0.1~10重量部含有される。0.1重量部未満の場合には、十分な硬化性が得られず、一方、10重量部を超える場合にはコスト的に不利となり、好ましくない。

【0033】本発明においては、目的に応じて本発明の架橋型樹脂組成物に、耐エッチング性をより一層向上させるために密着促進剤を添加しても良い。

【0034】密着促進剤としては、従来公知のベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール等を使用することも可能であるが、少量の添加で金属面への密着性を向上させることが出来るテトラゾール又はその誘導体が好ましく、具体例としては、例えば、1-フェニルテトラゾール、5-フェニルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1-メチルテトラゾール、5-アミノ-2-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-メチルテトラゾール等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を併用しても良い。

【0035】密着促進剤を使用する場合には、本発明の樹脂組成物100重量部に対し0.005~5重量部が好ましい。0.005重量部未満では、耐めっき性の向上が認められにくく、一方、5重量部を越えると本発明の樹脂組成物への溶解に長時間を要し易く、また得られる樹脂組成物の感度も低下し易い。

【0036】更に、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて熱重合禁止剤、染料、可塑剤、充填剤等の各種添加剤を添加することも出来る。

【0037】本発明の樹脂組成物は、有機溶剤溶液として液状にて基材上に塗布して使用することも出来るが、ドライフィルムレジストとして使用することが工業的にみて有利である。

【0038】また、本発明の樹脂組成物を用いてドライフィルムレジストを形成させるには、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、ロールドクターコーター、コンマコーター、リパースロールコーター、トランスファロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、カーテンコーター等を用いて塗布することが出来るが、樹脂組成物に溶剤を添加して使用する場合には、溶剤を飛散させる必要がある。ドライフィルムレジストの支持体としては、通常一般に用いられているポリエステル等のプラスチックフィルムが主に用いられる。乾燥機としては可燃性有機溶剤を使用する場合には安全性の点から蒸気による空気加熱式の熱源を備えたものを用い、乾燥機内の熱風を向流接触させる方式、ノズルより支持体に吹きつける方式等が用いられる。また、乾燥機の形状は、アーチ式、フラット式等目的に合わせて選択して用いられる。

【0039】乾燥後のドライフィルムレジストには、必要に応じてポリエチレンやポリプロピレンのような保護フィルムをラミネートして用いてもよい。

【0040】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。尚、実施例の表2及び表3中に記載された化合物の省略記号は、それぞれ以下の化合物を示す。

【0041】3PG-2A : トリプロピレングリ

コールジアクリレート

5PG-2A : ペンタプロピレングリコールジアクリレート

7PG-2A : ヘプタプロピレングリコールジアクリレート

9PG-2A : ノナプロピレングリコールジアクリレート

11PG-2A : ウンデカプロピレングリコールジアクリレート

10 2EG-2A : ジエチレングリコールジアクリレート

3EG-2A : トリエチレングリコールジアクリレート

5EG-2A : ペンタエチレングリコールジアクリレート

7EG-2A : ヘプタエチレングリコールジアクリレート

10EG-2A : デカエチレングリコールジアクリレート

20 TMPT EA : 1, 1, 1-トリメチロールプロパントリス(エトキシアクリレート)

TMPTA : 1, 1, 1-トリメチロールプロパントリアクリレート

1, 6-HD-2A : 1, 6-ヘキサジオールジアクリレート

BNP : ベンゾフェノン

EPA : P-ジメチルアミノ安息香酸エチル

DETX : ジエチルチオキサントン

5AT : 5-アミノテトラゾール

30 【0042】

【実施例】＜バインダー用熱可塑性重合体溶液A~Kの合成例＞窒素導入口、攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた1000mlの4つ口フラスコに、窒素雰囲気下でイソプロピルアルコール100g、メチルエチルケトン100g及び表1に示した各種組成の単量体200gを入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。次いでアゾビスイソブチロニトリル1.0gを10gのイソプロピルアルコールに溶解して添加し、4時間重合した。次いで1.0gのアゾビスイソブチロニトリルを10gのイソプロピルアルコールに溶解し、これを30分置きに5回に分けて添加した後、フラスコ内温を沸点まで上昇させ、その温度で2時間重合を継続させた。重合終了後、イソプロピルアルコール100gを添加して重合反応物をフラスコより取り出し、表1に示したバインダー用熱可塑性重合体溶液A~Kを得た。

【0043】尚、各重合体における重合率はいずれも99.5%以上であった。また、各重合体溶液中の固型分量はいずれも38.7重量%であった。

【0044】＜実施例1~12、比較例1~16＞上記合成例で得た熱可塑性重合体溶液A~Kを用いて、表2

及び表3に示す各種組成の架橋硬化型樹脂組成物溶液をプロペラ型ミキサーで攪拌し、減圧脱泡後、ブレードコートにより厚さ25 μ m、幅500mmのポリエステルフィルム上に塗工幅340mmに塗布した。次いで幅800mm、高さ100mm、長さ8mの乾燥機中に、塗工フィルムの動きに対して向流になる様にして熱風を送り込み、塗工液を乾燥させ、乾燥塗工厚さ38 μ mの積層フィルムを得た。この時の塗工速度は5m/分、熱風温度を90℃とした。次いで、その乾燥塗膜上に、厚さ35 μ mのポリエチレン製保護フィルムをラミネートして、ポリエステルフィルム、架橋硬化型樹脂組成物及び保護フィルムが順次積層された積層フィルムを得た後、両端面をスリットにより除外して幅250mmとし、外径10cmのABSコア上に120mの長さにロール状に巻き取り、ドライフィルムレジストロール状物を得た。

【0045】得られたドライフィルムレジストを用いて下記の評価を実施した。得られた結果を表4及び表5に示した。

【0046】〔耐コールドフロー性〕得られた各種ドライフィルムレジストロール状物を、25℃、50%RHの恒温恒湿条件下、横向きにして5日間放置し、ロール端面からのコールドフローの状態を目視で観察した。

○・・・コールドフローなし

×・・・コールドフロー発生

〔最少現像時間の測定〕保護フィルムを剥離したドライフィルムレジストを、表面を研磨した片面銅張積層板（FR-4、板厚0.4mm、銅厚35 μ m）の銅面に熱ラミネートした。ラミネートは（株）MCK製ドライフィルムレジスト用ラミネータ、ML-480Dを用い、ロール温度110℃、ラミネート速度1.2m/min、エアーシリンダー圧力1.4kg/cm²で実施した。ラミネート後20分放置した後、支持フィルムを剥離し、1重量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレーし続け、レジスト層が完全に除去される時間（最少現像時間）を測定した。この時の現像条件として、液温30℃、スプレー圧1.4kg/cm²、スプレーノズルと基板との距離10cmとした。

【0047】〔耐エッチング性評価及び剥離時間の測

定〕最少現像時間測定方法と同様の方法で、ドライフィルムレジストを片面熱ラミネート及び放置して得られたレジストラミネート板のレジスト支持フィルム上に、150 μ m/150 μ mのライン/スペースを有するフォトマスクを重ね、（株）ハイテック製ドライフィルムレジスト用露光機（HTE-106）を用い、三菱レイオン（株）製25段ステップタブレットで、15段残りとなるような光量にて露光を行った。

【0048】露光後30分放置した後、支持フィルムを剥離し、1重量%炭酸ナトリウム水溶液を用い、最少現像時間測定の場合と同様の条件にて最少現像時間の1.5倍の時間スプレー現像を行い、更に、30℃の市水を用い、現像と同条件で最少現像時間の1.5倍スプレー水洗した。

【0049】続いて、55℃の40°ボーマ塩化第2鉄溶液を90秒スプレーし、レジストに覆われていない銅をエッチング除去した。

【0050】このサンプルを用い、3重量%水酸化ナトリウム水溶液を用い、スプレー液温45℃、スプレー圧1.4kg/cm²、スプレーノズルと基板との距離10cmでスプレーし、銅上に残ったレジストを剥離させ、剥離に要した時間を「剥離時間」として測定した。

【0051】更に、ドライフィルムレジストを剥離した基板表面を、拡大鏡にて銅の表面状態を目視観察し、ドライフィルムレジストの耐エッチング性を評価した。

【0052】耐エッチング性

◎・・・良好

○・・・極く一部に線の細くなっている場所あり（工業的には問題なし）

×・・・線の細りあり（工業的にみて問題）

〔剥離片の非溶解性〕剥離時間を測定する際に基板上より剥離したドライフィルムレジスト剥離片を30℃の3重量%水酸化ナトリウム中に48時間放置した後、剥離片の溶解状態を目視観察した。

◎・・・溶解せず

○・・・一部溶解しているが、元の形状を保っている

×・・・溶解

【0053】

〔表1〕

	熱可塑性重合体										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
メタクリル酸	20	19	21	24	20	23	16	29	20	20	20
スチレン			3		7				14		
メチルアクリレート		22			31						42
エチルアクリレート	18					18	18	18	18	5	
n ブチルアクリレート				15							
2-エチルヘキシルアクリレート			14								
メチルメタクリレート	62	59	62	61	42	56	66	53	48	75	38

数値は重量%を示す。

【0054】

【表2】

		実 施 例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
重合体 〔I〕	種類	A	A	A	A	A	A	B	B	C	D	E	F
	添加量	53	53	53	53	47	53	53	53	53	53	53	53
5PG-2A						30							
7PG-2A		30	24	24	30			23	24	34	30	30	30
9PG-2A							30						
3EG-2A							12						
5EG-3A		12	10	10	12			19	10	8	12	12	12
7EG-3A						12							
TMPTEA			8										
1,6-HD-2A				8					8				
BNP		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
EPA		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
DETX		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5AT		-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
メチレンブルー		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

数値は重量部、重合体〔I〕の添加量は固形分換算重量部を示す。

【0055】

【表3】

		比 較 例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
重合体 (I)	種類	A	A	G	B	I	J	K	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	添加量	72	38	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53
3PG-2A														30			
7PG-2A		15	40	30	30	30	30	30			14	23	37			30	30
11PG-2A															30		
2EG-2A																12	
5EG-3A		8	17	12	12	12	12	12		20	28		5	12	12		
10EG-3A									20								12
TMPTEA									22	22							
TMPTA												19					
BNP		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
EPA		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
DETX		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5AT		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
メチレンブルー		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

数値は重量部、重合体(I)の添加量は固形分換算重量部を示す。

【0056】

【表4】

	実 施 例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
コールドフロー	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
最少現像時間 sec	22	25	24	22	22	22	21	26	24	21	26	20
剥離時間 sec	30	33	35	30	32	31	33	35	29	31	31	35
耐エッチング性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○
剥離片溶解性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○

【0057】

【表5】

	比 較 例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
コールドフロー	○	×	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○
最少現像時間 sec	35	26	51	23	40	41	21	34	24	23	39	36	31	28	38	29
剥離時間 sec	35	50	43	35	40	43	34	44	50	47	41	39	45	33	42	32
耐エッチング性	×	◎	◎	×	◎	×	◎	○	○	○	○	◎	◎	×	◎	×
剥離片溶解性	×	◎	◎	×	◎	◎	◎	×	×	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0058】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の架橋硬化型樹脂組成物を用いて製造したドライフィルムレジストは、耐エッチング性に優れ、剥離したときの剥離片の剥離液への非溶解性が極めて良好であるばかりでなく、現像時間、剥離時間が極めて短くなることから、プリント

配線板を製造する行程における剥離機のフィルターの目詰まりといったトラブルが解消され、且つ高生産性であり、工業的に極めて有利であり、その効果は非常に高いものであることは明かである。

【0059】

フロントページの続き

(72)発明者 小柳 精也

広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン
株式会社中央研究所内

(72)発明者 池本 修一

広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン
株式会社中央研究所内